

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-20303

(P2003-20303A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 J 0 1 1
			D 4 J 0 3 8
C 0 8 F 20/22		C 0 8 F 20/22	4 J 1 0 0
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-209285 (P2001-209285)

(22) 出願日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 北野 高広

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72) 発明者 鈴木 弘一

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(74) 代理人 100095588

弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポットライフが長く、短時間硬化が可能で、且つ耐擦傷性を有する低屈折率膜を与えることのできる、特に反射防止膜の形成に適した組成物を提供する。

【解決手段】 活性エネルギー線硬化性組成物は、以下の成分 (A) ~ (C) :

- (A) 1分子中に1つ以上の-CF₂-ユニット及び(メタ)アクリロイル基を有するフッ素含有化合物;
- (B) 粒径60nm以下のシリカゾル; 及び
- (C) 重合開始剤を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の成分(A)～(C)：

- (A) 1分子中に1つ以上の $-CF_2-$ ユニット及び(メタ)アクリロイル基を有するフッ素含有化合物；
- (B) 粒径60nm以下のシリカゾル； 及び
- (C) 重合開始剤を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】 硬化樹脂層が基材上に設けられた積層体の製造方法において、以下の工程(a)及び(b)：

(a) 請求項1記載の活性エネルギー線硬化性組成物からなる活性エネルギー線硬化性層を基材上に形成する工程； 及び

(b) 工程(a)で形成された活性エネルギー線硬化性層に活性エネルギー線を照射することにより、フッ素含有(メタ)アクリレート重合体にシリカゲルが分散した硬化樹脂層を形成する工程を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の製造方法によって得られた積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた積層体の製造方法に関する。より詳しくは、低屈折率と耐擦傷性を示し、しかもポットライフが長く、硬化時間の短い活性エネルギー線硬化性組成物及びそれを用いた積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、画像表示板における要求性能の1つとして反射防止機能が挙げられている。一般的な反射防止機能の原理は、高屈折率層の表面に低屈折率層を設け、高屈折率層で反射する光と低屈折率層で反射する光とをそれらの光路差を利用して互いに干渉させることにより反射光を低減させるものである。

【0003】 このような反射防止膜は、従来、蒸着法により作製されていたが、製造コストが高いために、最近では比較的低コストの薄膜が得られる湿式コーティング技術を利用して形成されるようになってきている。ここで、湿式コーティング技術により低屈折率層を形成する場合、そのためのコーティング組成物としては一般にシリカゾルとアルコキシシランの混合物が用いられている。

【0004】 しかし、その混合物から形成された低屈折率層は、耐擦傷性は十分である反面、蒸着法で作製した反射防止膜並みの反射率が得られないという欠点がある。

【0005】 そこで、低反射率層形成用コーティング組成物として、フッ素原子含有オルガノシランとフッ素含有シリル基含有ビニルポリマーの混合物を用いることにより、広範囲な波長領域で一様に低い反射率を示し、同

射防止膜を得ることが提案されている(特開平11-106704号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、一般にオルガノシランを主成分とする熱硬化性組成物は、その保存中にも徐々に反応が進むためポットライフが短いという問題があり、しかも硬化するまで数時間要し、生産性が低いという問題もある。

【0007】 本発明の目的は、ポットライフが長く、短時間硬化が可能で、且つ耐擦傷性を有する低屈折率膜を与えることのできる、特に反射防止膜の形成に適した組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、一般に、紫外線等の活性エネルギー線により硬化する(メタ)アクリレートを主成分として含有する活性エネルギー線硬化性組成物が、活性エネルギー線を照射しない限りその重合硬化反応が進行しないので、シリコン系熱硬化樹脂に比べ非常に長いポットライフを示し、しかもいったん活性エネルギー線を照射すると短時間(例えば、数秒内外)で硬化するため、高い生産性を示す点に鑑み、主成分である(メタ)アクリレートに $-CF_2-$ ユニットを少なくとも一つ以上導入した化合物を用いることによって、ポットライフが長く硬化時間の短い活性エネルギー線硬化性組成物が得られ、しかもその組成物から、低い屈折率と良好な耐擦傷性を示す硬化樹脂膜を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【0009】 即ち、本発明は、以下の成分(A)～(C)：

- (A) 1分子中に1つ以上の $-CF_2-$ ユニット及び(メタ)アクリロイル基を有するフッ素含有化合物；
- (B) 粒径60nm以下のシリカゾル； 及び
- (C) 重合開始剤を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【0010】 また、本発明は、硬化樹脂層が基材上に設けられた積層体の製造方法において、以下の工程(a)及び(b)：

(a) 上述の活性エネルギー線硬化性組成物からなる活性エネルギー線硬化性層を基材上に形成する工程； 及び

(b) 工程(a)で形成された活性エネルギー線硬化性層に活性エネルギー線を照射することにより、フッ素含有(メタ)アクリレート重合体にシリカゲルが分散した硬化樹脂層を形成する工程を含むことを特徴とする製造方法、及びこの製造方法によって得られた積層体を提供する。

【0011】 なお、本明細書において、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と、アクリレート基又はメタアクリレート基を(メタ)アクリレ

ル酸という。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、成分(A)フッ素含有化合物、成分(B)シリカゾル及び成分(C)重合開始剤を含む。

【0013】本発明で使用する成分(A)のフッ素含有化合物は、1分子中に1つ以上の $-CF_2-$ ユニット

(即ち、ジフロロメチレンユニット)と(メタ)アクリロイル基とを有し、好ましくは(メタ)アクリレートのアルコール残基側に $-CF_2-$ ユニットを有する化合物である。

【0014】このようなフッ素含有化合物の具体的としては、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサノール-1, 6-ジ(メタ)アクリレート、1H, 1H, 8H, 8H-トリデカフルオロオクタノール(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、重合後の硬化樹脂層の膜強度を大きくする場合は、多官能(メタ)アクリレートを使用することが好ましく、特に架橋点間分子量(質量平均)が耐擦傷性の点で適当な2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサノール-1, 6-ジ(メタ)アクリレートを好ましく使用できる。

【0015】フッ素含有化合物の活性エネルギー線硬化性組成物の固形分(希釈剤を用いた場合は希釈剤を除いた全成分)中の含有量は、少なすぎると高屈折率となり、多すぎると耐擦傷性が低下するので、好ましくは20質量%以上80質量%以下、より好ましくは40質量%以上70質量%以下である。

【0016】本発明においては、硬化樹脂層の耐擦傷性を向上させるために成分(B)としてシリカゾルを使用する。シリカゾルとしては、粒径が60nm以下、好ましくは1~50nm、より好ましくは20~40nmのものを使用する。これは、粒径が60nmを超えると、活性エネルギー線硬化性組成物のヘイズ値が高くなり透明性が失われ、しかも成膜後に表面から脱離し易くなるからである。

【0017】なお、シリカゾルは、活性エネルギー線硬化性層を基板上に形成する工程においてゲルに転移し、シリカゲルとして硬化樹脂層中に存在することになる。

【0018】シリカゾルの活性エネルギー線硬化性組成物の固形分(希釈剤を用いた場合は希釈剤を除いた全成分)中の含有量は、少なすぎると耐擦傷性が低下し、多すぎると脆い膜となるので、好ましくは20質量%以上80質量%以下、より好ましくは30質量%以上60質

【0019】本発明において成分(C)の重合開始剤としては、硬化手段である活性エネルギー線の種類(紫外線、可視光、電子線等)に応じて適宜選択することができる。例えば、光重合を行う場合には、光重合開始剤を使用し、その他に光増感剤、光促進剤などから選ばれる1種類以上の公知の光触媒化合物を含有させることが好ましい。

【0020】光重合開始剤の具体例としては、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、キサントフルオレノン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-チオキサントン、カンファークノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等が挙げられる。また、N-アクリロイルオキシエチルマレイミドのように分子内に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基を有する光重合開始剤も用いることができる。

【0021】光重合開始剤の活性エネルギー線硬化性組成物の固形分(希釈剤を用いた場合は希釈剤を除いた全成分)中の含有量は、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下、より好ましくは3質量%以上5質量%以下である。

【0022】本発明において、光重合を促進させるために光重合開始剤と共に光増感剤を使用してもよい。光増感剤の具体例としては、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等を挙げることができる。

【0023】また、本発明においては、光重合を促進させるために光重合開始剤と共に光促進剤を使用してもよい。光促進剤の具体例としては、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸2-n-ブトキシエチル、安息香酸2-ジメチルアミノエチルなどを挙げることができる。

【0024】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて活性エネルギー線で重合可能なエチレン性不飽和化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物を併用することができる。

【0025】エチレン性不飽和化合物の具体例としては(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アク

2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ビフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、フェニルエポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-[2-(メタ)アクリロイルエチル]-1, 2-シクロヘキサンジカルボイミド、N-[2-(メタ)アクリロイルエチル]-1, 2-シクロヘキサンジカルボイミド-1-エン、N-[2-(メタ)アクリロイルエチル]-1, 2-シクロヘキサンジカルボイミド-4-エン等の単官能性(メタ)アクリレート系モノマー；N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカプロラクタム、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、酢酸アリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのビニル系モノマー；1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールピバリン酸エステルジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A-ジエポキシジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールのエチレンオキシド変性ジアクリレート、エチレンオキシド変性テトラプロモビスフェノール-A-ジ(メタ)アクリレート、ジシクロヘキサジ(メタ)アクリレートなどの2官能性(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールのヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、1, 3, 5-トリアリルヘキサヒドロ-s-ヒドラジンなどの3官能以上の多官能性モノマー；ウレタンアクリレート、エステルアクリレートなどのオリゴマーアクリレート等が挙げられる。これらのうち2官能以上の多官能性モノマーが好ましく用いられる。また、これらの化合物は単独で又は2種以上で用いられる。

のトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌール酸トリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールのペンタ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールのヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールのヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、1, 3, 5-トリアリルヘキサヒドロ-s-ヒドラジンなどの3官能以上の多官能性モノマー；ウレタンアクリレート、エステルアクリレートなどのオリゴマーアクリレート等が挙げられる。これらのうち2官能以上の多官能性モノマーが好ましく用いられる。また、これらの化合物は単独で又は2種以上で用いられる。

【0026】ビニルエーテル系化合物の具体例としては、エチレンオキシド変性ビスフェノール-A-ジビニルエーテル、エチレンオキシド変性ビスフェノール-F-ジビニルエーテル、エチレンオキシド変性カテコールジビニルエーテル、エチレンオキシド変性レゾルシノールジビニルエーテル、エチレンオキシド変性ハイドロキノンジビニルエーテル、エチレンオキシド変性-1, 3, 5-ベンゼントリオールトリビニルエーテルが挙げられる。

【0027】エポキシ系化合物の具体例としては、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、フェノールノボラックのグリシジルエーテル、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0028】また、オキセタン化合物の具体例としては、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタンなどが挙げられる。

【0029】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、その活性エネルギー線硬化性組成物を薄く(好ましくは0.01 μ m以上10 μ m以下の膜厚)塗工可能と

とする硬化樹脂層の膜厚に合わせて適宜決定することができる。

【0030】このような希釈剤としては、一般の樹脂塗料に用いられている希釈剤であれば特に制限はないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチルなどのエステル系化合物；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、ジオキサン等のエーテル系化合物；トルエン、キシレンなどの芳香族化合物；ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族化合物；塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルムなどのハロゲン系炭化水素；メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノールなどのアルコール化合物、水などを挙げることができる。

【0031】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物には、必要に応じて、更に、重合禁止剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、可塑剤、帯電防止剤、界面活性剤、非反応性ポリマー等を、本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0032】本発明の樹脂組成物は、以上説明した成分(A)～(C)と、必要に応じて配合される他の成分とを、常法に従って均一に混合することにより製造することができる。

【0033】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、基材上に少なくとも硬化樹脂層が積層された積層体を製造する際の硬化樹脂層の原料として好ましく使用することができる。このような積層体は、以下の工程

(a)及び(b)を含む製造方法に従って製造することができる。

【0034】工程(a)

まず、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物からなる活性エネルギー線硬化性層を基材上に形成する。具体的には、基材上に、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を、含浸法、凸版印刷、平板印刷、凹版印刷等で用いられるロールを用いた塗工法、基材に噴霧するようなスプレー法、カーテンフローコート法等により塗工し、必要に応じて希釈剤等の低沸点物質を加熱炉、遠赤外炉又は超遠赤外炉等を用いて加熱蒸発除去することにより活性エネルギー線硬化性層を形成する。

【0035】基材としては、板状またはフィルム状の、金属(鉄、アルミニウム等)基板、ガラス基板を含むセラミック基板、アクリル樹脂、PET、ポリカーボネート等のプラスチック基板、硬化樹脂基板等を使用することができる。

【0036】工程(b)

次に、工程(a)で形成された活性エネルギー線硬化性層に活性エネルギー線を照射することにより、シリカソ

に分散した硬化樹脂層を形成する。これにより、低屈折率で耐擦傷性に優れた硬化樹脂層を有する積層体を低コストで得ることができる。

【0037】なお、このようにして得られる積層体は2層構造に限られず、熱可塑性、熱硬化性及び光硬化性の材料の層を予め設けていてもよく、あるいは硬化樹脂層形成後に改めて設けてもよい。例えば、この積層体の硬化樹脂層上に高屈折率層を設ければ、反射防止膜として利用可能となる。

【0038】活性エネルギー線としては、紫外線、可視光線、レーザー、電子線、エックス線などの広範囲の活性エネルギー線を使用することができるが、これらの中でも、紫外線を用いることが実用面からは好ましい。具体的な紫外線発生源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが挙げられる。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0040】実施例1

粒径10～20nmのコロイダルシリカ(商品名 MEK-ST、日産化学工業(株)製)3質量部(固形分換算)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン-1, 6-ジアクリレート(セントラル薬品(株)製)7質量部、光重合開始剤(イルガキュア184、チバガイギー(株)製)0.5質量部、及びメチルエチルケトン90質量部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。この組成物を室温下で密閉容器で保管したところ、30日経過した後も変質は認められなかった。

【0041】得られた活性エネルギー線硬化性組成物を、乾燥膜厚で0.1μm又は3μmになるようにアクリル板上に塗布し、乾燥して活性エネルギー線硬化層を形成した。その後、活性エネルギー線硬化層に対し、高圧水銀ランプから紫外線を30秒間照射して硬化樹脂層を形成することにより積層板を作製した。

【0042】実施例2

2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン-1, 6-ジアクリレート7質量部に代えて、1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルアクリレート(大阪有機化学工業(株)製)6質量部を使用する以外は、実施例1と同様に活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、膜厚がそれぞれ0.1μm及び3μmの硬化樹脂層がアクリル板上に設けられた積層板を作製した。

【0043】なお、得られた活性エネルギー線硬化性組成物を室温下で密閉容器で保管したところ、30日経過した後も変質は認められなかった。

【0044】比較例1

粒径10～20nmのコロイダルシリカ(商品名IPA

算)、メチルトリメトキシシラン(商品名KBM13、信越化学工業(株)製)6質量部、酢酸0.1質量部とを混合し、4日間熟成することにより、熱硬化性組成物を得た。

【0045】得られた熱硬化性組成物を、乾燥膜厚で0.1 μ m又は3 μ mになるようにアクリル板上に塗布し、60℃で4時間加熱することにより厚さ0.1 μ m及び3 μ mの硬化樹脂層がアクリル板上に設けられた積層板を作製した。

【0046】なお、得られた熱硬化性組成物を室温下で密閉容器で保管したところ、30日経過後には沈殿物が認められた。

【0047】比較例2

2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサ-1, 6-ジアクリレート(セントラル薬品(株)製)10質量部、光重合開始剤(イルガキュア184チバガイギー(株)製)0.5質量部、及びメチルエチルケトン90質量部を混合し、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性組成物を使用し、実施例1と同様に膜厚がそれぞれ0.1 μ m及び3 μ mの硬化樹脂層がアクリル板上に設けられた積層板を作製した。

*【0048】なお、得られた活性エネルギー線硬化性組成物を室温下で密閉容器で保管したところ、30日経過した後も変質は認められなかった。

【0049】比較例3

粒径20~40nmのコロイダルシリカに代えて、粒径70~100nm(商品名ST-ZL、日産化学工業(株)製)3質量部(固形分換算)を使用すること以外は、実施例1と同様に活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、膜厚がそれぞれ0.1 μ m及び3 μ mの硬化樹脂層がアクリル板上に設けられた積層板を作製した。

【0050】なお、得られた活性エネルギー線硬化性組成物を室温下で密閉容器で保管したところ、30日経過した後も変質は認められなかった。

【0051】(評価)各実施例及び比較例で作製した、膜厚0.1 μ mの硬化樹脂層が形成された積層板の当該硬化樹脂層の5°正反射率を測定し、屈折率を計算した。また、膜厚3 μ mの硬化樹脂層が形成された積層板の当該硬化樹脂層の鉛筆硬度を測定した。得られた結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
鉛筆硬度	4H	4H	2H	B	B
硬化膜の屈折率	1.372	1.389	1.410	1.362	1.375

【0053】以上の結果から、実施例1及び2の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポットライフが長く短時間硬化が可能であり、しかも硬化後の硬化樹脂層は、低い屈折率と良好な耐擦傷性を示すことがわかる。

【0054】一方、比較例1のオルガノシラン系の硬化性組成物は、ポットライフが短く、保存安定性に欠け、長時間の硬化時間が必要であり、また、硬化後の硬化樹脂層の屈折率は、実施例1及び2より高く、しかも耐擦傷性は劣っていることがわかる。シリカゾルを使用していない比較例2の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポットライフが長く短時間硬化が可能であるが、硬化後の硬

※化樹脂層の耐擦傷性は非常に悪いものであった。また、シリカゾルとして60nmを大きく超える粒径のものを使用した比較例3の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポットライフが長く短時間硬化が可能であるが、硬化後の硬化樹脂層の耐擦傷性は非常に悪いものであった。

【0055】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、ポットライフが長く、短時間硬化が可能であり、しかも低屈折率で耐擦傷性を有する硬化樹脂膜を与えることができる。従って、表示画面保護板等に用いられる反射防止膜に有利に利用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 5/00

識別記号

F I

C09D 5/00

テ-マコード(参考)

Z

(72)発明者 久保 敬次

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72)発明者 大串 真康

茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

(72)発明者 寺田 和俊
茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社
クラレ内

Fターム(参考) 4F100 AA20B AK17B AK25A AK25B
AT00A BA02 BA16 DE01B
EJ52 EJ54 GB41 JB14 JK14
JN06 JN18
4J011 PA13 PB01 PB08 PB22 PC02
PC08
4J038 FA121 GA12 HA446 KA03
KA08 KA20 NA11 NA18 PA17
PB08
4J100 AL08 AL66 BB12 BB17 BB18
CA01 CA03 FA03 JA01